

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



⑪ 1.594.693

## BREVET D'INVENTION

⑪ Nº du procès verbal de dépôt ..... 171.625 - Paris.  
⑪ Date de dépôt ..... 28 octobre 1968, à 15 h 32 mn.  
Date de l'arrêté de délivrance ..... 8 juin 1970.  
⑪ Date de publication de l'abrégé descriptif au  
    *Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle*. 17 juillet 1970 (nº 29).  
⑪ Classification internationale ..... C 07 c.

⑪ Procédé d'oxychloruration perfectionné.

⑪ Invention : Yoshitaka Suzuki et Atsushi Takenoue.

⑪ Déposant : Société dite : TOA GOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO LTD, résidant au Japon.

Mandataire : Office Picard.

⑩ Priorité conventionnelle :

⑪ ⑩ ⑪ Brevet déposé au Japon le 1<sup>er</sup> novembre 1967, n° 69.892 au nom de la demanderesse.

La présente invention a pour objet un procédé perfectionné d'oxychloruration des hydrocarbures, et plus particulièrement un procédé permettant de recueillir, dans les gaz obtenus par la réaction d'oxychloruration des hydrocarbures, le chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi. On connaît un procédé de chloruration dans lequel les hydrocarbures saturés tels que le méthane et l'éthane, les hydrocarbures non saturés, tels que l'éthylène et le propylène, et les hydrocarbures chlorurés tels que le chlorure de vinyle et le tétrachloréthane, sont mis à réagir avec le chlorure d'hydrogène et un gaz renfermant de l'oxygène, en phase vapeur, à haute température, en utilisant un catalyseur principalement composé de chlorure de cuivre. Cette réaction est généralement dénommée oxychloruration, et le catalyseur utilisé dans la réaction est préparé en faisant absorber à un matériau poreux inactif dans la réaction, tel qu'une pierre-ponce, de l'alumine active, de la silice ou une terre diatomée, un chlorure cuprique comme composant primaire, et des chlorures de métaux alcalins. Dans une telle réaction d'oxychloruration, pour éviter la formation de mélanges gazeux explosifs, et de plus pour améliorer le taux de réaction des hydrocarbures et le rendement en hydrocarbures chlorurés, la proportion de chlorure d'hydrogène et d'oxygène est en excès par rapport au taux théorique nécessaire, de telle sorte que le gaz constituant le produit de réaction extrait du réacteur d'oxychloruration, renferme toujours du chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi, et que pour recueillir ce chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi on a par exemple recouru à un procédé dans lequel le gaz de réaction sortant du réacteur est d'abord refroidi, puis lavé avec une solution aqueuse de soude caustique pour neutraliser le chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi, en condensant simultanément les hydrocarbures chlorurés et l'eau, et à un deuxième procédé dans lequel le gaz produit par la réaction est refroidi pour condenser la totalité du chlorure d'hydrogène et une partie ou la totalité des hydrocarbures chlorurés formés, et alors l'acide chlorhydrique étant séparé.

Dans les procédés mentionnés ci-dessus, les gaz non condensés principalement constitués d'azote, sont de plus refroidis à basse température, puis déchargés dans l'air. Mais ces procédés ne sont pas pratiques à l'échelle industrielle, puisque dans le premier procédé la récupération du chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi est impossible puisqu'il est converti en un sel alcalin, par la neutralisation, et dans le deuxième procédé, comme on utilise pour la séparation de l'acide chlorhydrique, de l'hydrocarbure chloruré, leur différence de densité spécifique, et que cette différence est extrêmement faible, cela exige une très grande capacité de traitement ainsi que l'emploi, pour l'appareillage, d'un matériau résistant à l'action de l'acide chlorhydrique. De plus, dans le dernier procédé, puisqu'une

quantité considérable d'acide chlorhydrique est dissoute dans l'hydrocarbure chloruré, cela rend nécessaire la neutralisation par une solution alcaline.

Il en résulte qu'un objet de l'invention est de réaliser 5 un procédé d'oxychloruration des hydrocarbures perfectionné, dans lequel presque 100% du chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi peut être récupéré.

Un autre objet de la présente invention est de réaliser un 10 procédé d'oxychloruration des hydrocarbures avec un taux de réaction élevé des hydrocarbures, et un bon rendement en hydrocarbures chlorurés en utilisant une quantité en excès de chlorure d'hydrogène pour conduire la réaction sans danger.

D'autres objets de l'invention apparaîtront de la description suivante.

Le procédé d'oxychloruration perfectionné de l'invention 15 pour obtenir des hydrocarbures chlorurés en utilisant de l'oxygène dilué avec de l'azote, et un chlorure d'hydrogène en quantité plus élevée que la quantité théorique, comporte : l'introduction des gaz produits par la réaction et renfermant le chlorure d'hydrogène n'ayant 20 pas réagi dans la réaction d'oxychloruration, à la base d'une colonne d'absorption du chlorure d'hydrogène dont le sommet est alimenté en eau, et dans laquelle le chlorure d'hydrogène contenu dans le gaz de réaction est absorbé à une température supérieure à celle de condensation des vapeurs d'hydrocarbures chlorurés contenues dans les gaz 25 de réaction, les gaz qui s'échappent au sommet de la colonne étant principalement constitués de vapeurs d'hydrocarbures chlorurés et d'azote mélangés avec de la vapeur d'eau, et en quantité plus élevée que l'eau qui a été admise au sommet de la colonne d'absorption, ces gaz étant introduits dans une colonne de distillation de l'acide chlorhydrique, maintenue à une pression supérieure à la pression atmosphérique, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique étant extraite à la 30 base de la colonne d'absorption, ladite solution aqueuse étant distillée pour recueillir le chlorure d'hydrogène, et en même temps on recueille à la base de ladite colonne de l'acide chlorhydrique aqueux d'une composition azéotropique, cette solution aqueuse est recyclée 35 dans ladite colonne d'absorption du chlorure d'hydrogène, dans une position comprise entre le sommet de cette colonne et la position où les gaz de réaction sont admis. Dans une deuxième phase, le recyclage dans le réacteur d'oxychloruration, des gaz recueillis au sommet de la colonne d'absorption du chlorure d'hydrogène, de ces 40 dits gaz les composants/condensables ayant été séparés par refroidissement, en laissant principalement du gaz azote.

Dans le procédé de l'invention, les gaz produits par la réaction, renfermant le chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi et

résultant de l'oxychloruration des hydrocarbures, en utilisant du chlorure d'hydrogène en quantité plus élevée que la quantité théorique nécessaire, sont tout d'abord introduits dans une colonne d'absorption du chlorure d'hydrogène, cette colonne d'absorption étant 5 constituée d'un matériau résistant à l'action de l'acide chlorhydrique. Cette colonne est à ouverte de verre, ou d'un autre matériau résistant à l'acide chlorhydrique. Puisque dans cette colonne d'absorption seuls le chlorure d'hydrogène doit être absorbé sans qu'il y ait condensation de vapeur d'hydrocarbures chlorurés, et qu'il est 10 également désirable d'extraire de la colonne une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de haute concentration, le réglage de la température dans ladite colonne doit être conduit avec prudence, et par conséquent en vue d'éviter la condensation de vapeur d'hydrocarbures chlorurés, la température doit être maintenue au-dessus de la température de saturation des vapeurs d'hydrocarbures chlorurés résultant 15 de la composition des gaz et de la pression dans la colonne. Egale-ment, en vue d'obtenir une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de haute concentration, la température dans la colonne doit être maintenue au-dessus de la température à laquelle se condense la vapeur que 20 renferment les gaz de réaction, cette température s'accroissant comme s'accroît la pression partielle du chlorure d'hydrogène dans les gaz de réaction. En général, comme la température à laquelle la vapeur renfermée dans les gaz de réaction est susceptible de se condenser, est plus élevée que la température à laquelle les vapeurs d'hydro- 25 carbures chlorurés se condensent, la température de la colonne d'absorption peut être réglée sur la température de condensation de la vapeur. Dans le cas où la température de condensation de la vapeur d'eau est plus élevée que la température de condensation des vapeurs d'hydrocarbures chlorurés, la température de condensation de la va- 30 peur d'eau peut être déterminée comme suit: en désignant respective- ment par  $P_{H_2O}$  et  $P_{HCl}$  la pression de la vapeur d'eau et la pression du chlorure d'hydrogène dans la solution d'acide chlorhydrique aqueuse à la base de la colonne d'absorption, on a les deux relations suivantes, dans lesquelles  $T$  est la pression totale des gaz de réac- 35 tion introduits dans la colonne d'absorption,  $V_1$  est la quantité en mol.par heure de composants non condensés autres que le chlorure d'hydrogène et la vapeur d'eau dans la colonne d'absorption,  $F_{HCl}$  est la quantité en mol.par heure de chlorure d'hydrogène qui est en état d'équilibre avec la solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la base 40 de la colonne d'absorption,  $F_{H_2O}$  est la quantité en mol.par heure de vapeur d'eau en état d'équilibre avec la solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

$$V_1 \times \frac{P_{HCl}}{\pi} - (P_{HCl} + P_{H_2O}) = P_{HCl}$$

$$V_1 \times \frac{P_{H_2O}}{\pi} - (P_{HCl} + P_{H_2O}) = P_{H_2O}$$

Dans les équations ci-dessus, en substituant des valeurs particulières de la pression de chlorure d'hydrogène et de la pression de la vapeur d'eau, correspondant à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ayant des concentrations et des températures particulières se formant à la base de la colonne d'absorption, on obtient les valeurs correspondantes de  $P_{HCl}$  et  $P_{H_2O}$ . Parmi les valeurs ainsi obtenues, la température de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique satisfaisant aux conditions suivantes:

$$P_{H_2O} > V_{H_2O} \text{ et } P_{HCl} < V_{HCl}$$

est considérée comme la température critique de l'opération. Dans les inégalités ci-dessus,  $V_{HCl}$  est la quantité en mol.par heure de chlorure d'hydrogène dans les gaz de réaction, et  $V_{H_2O}$  est la quantité en mol.par heure de vapeur d'eau dans les gaz de réaction. Lorsque de telles températures sont obtenues pour plusieurs solutions aqueuses ayant plusieurs concentrations, la température obtenue pour la solution d'acide chlorhydrique ayant la concentration maximum est employée comme température critique pour l'opération.

L'opération d'absorption à haute pression n'est pas toujours un moyen profitable pour accroître la concentration de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique dans la colonne d'absorption, puisque cela accroît la température de condensation de la vapeur d'eau dans la colonne, et par suite la température de la colonne d'absorption est élevée, et cette élévation de température de la colonne d'absorption est efficace pour soulager le dispositif de pré-refroidissement du gaz de réaction issu du réacteur d'oxychloruration.

Revenant sur le fonctionnement de la colonne d'absorption du chlorure d'hydrogène, les gaz de réaction sont introduits à la base de la colonne d'absorption dans laquelle la température est contrôlée comme mentionné ci-dessus, les gaz étant amenés dans la colonne au contact de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique introduite dans la colonne environ en son milieu, le chlorure d'hydrogène se trouvant ainsi absorbé, et la solution d'acide chlorhydrique hautement concentrée étant extraite à la base de la colonne. D'autre part, l'eau est introduite au sommet de la colonne d'absorption, pour absorber le chlorure d'hydrogène s'élevant dans la colonne et qui est porté par les gaz non condensables, mais pour recueillir la solution aqueuse d'acide chlorhydrique à une haute concentration, et pour que soit maintenue à

une valeur constante la quantité d'eau dans l'ensemble de récupération du chlorure d'hydrogène comportant la colonne d'absorption du chlorure d'hydrogène, et la colonne de distillation de l'acide chlorhydrique, il est nécessaire de recueillir au sommet de la colonne d'absorption, une quantité de vapeur plus grande que la quantité d'eau introduite au sommet de ladite colonne, c'est-à-dire une quantité égale à la somme de la quantité d'eau introduite dans la colonne d'absorption et la quantité d'eau apportée par les gaz de réaction. La structure de la colonne d'absorption doit être telle que le contact liquide-vapeur soit bon, dans la section de la colonne comprise entre le sommet et l'endroit où est introduite la solution d'acide chlorhydrique dilué, cette portion de la colonne d'absorption étant considérée comme une colonne de fractionnement dans laquelle s'opère la rectification de la solution d'acide chlorhydrique dilué ayant une concentration inférieure à la concentration azéotropique, ainsi que la distillation de l'eau; il s'ensuit que la quantité d'eau peut être déterminée de la même manière que dans une colonne de fractionnement usuelle. Toutefois, comme la proportion de gaz non condensable dans la colonne d'absorption est différente de celle d'une colonne de fractionnement habituelle, des précautions suffisantes doivent être prises pour rendre efficace le contact vapeur-liquide, et relativement également à la perte de pression dans la colonne, et au phénomène de débordement du liquide.

Dans le procédé de l'invention, une partie des gaz non condensables, après séparation des hydrocarbures chlorurés résultant de la réaction d'oxychloruration, est recyclée dans la zone de réaction, non seulement en vue de la réaction d'oxychloruration, mais également pour faciliter l'évaporation de l'eau dans la colonne d'absorption en utilisant l'enthalpie des gaz traversant le réacteur. Dans la pratique il est désirable que l'eau et la solution d'acide chlorhydrique dilué à introduire respectivement au sommet et au milieu de la colonne d'absorption, le soient après chauffage ou refroidissement, afin que le processus d'absorption soit conduit sans détruire l'équilibre vapeur-liquide dans la colonne. En refroidissant les gaz de réaction dont le chlorure d'hydrogène a été séparé par ledit traitement d'absorption, on facilite la condensation des hydrocarbures chlorurés et de l'eau, et après séparation des éléments condensés, une partie des gaz restants est retirée, et l'autre partie est recyclée dans le réacteur d'oxychloruration. Les hydrocarbures chlorurés et l'eau ainsi condensée, sont séparés l'un de l'autre par sédimentation. La solution aqueuse d'acide chlorhydrique recueilli à la base de la colonne d'absorption du chlorure d'hydrogène, est introduite dans une colonne de distillation dans laquelle le chlorure d'hydrogène est recueilli en quantité égale à celle du chlorure

d'hydrogène absorbé dans la colonne d'absorption. Toutefois, lorsque la solution aqueuse d'acide chlorhydrique est distillée sous pression, on obtient une solution aqueuse de composition azeotropique ayant une plus faible concentration que celle de la solution résultant d'une distillation à pression normale. C'est pourquoi, dans le processus de distillation, celle-ci est conduite sous une pression plus élevée que la pression atmosphérique, en utilisant les caractéristiques de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique permettant de recueillir une plus grande quantité de chlorure d'hydrogène et de solution diluée d'acide chlorhydrique.

Comme colonne de distillation utilisée dans le procédé, il est préférable d'employer une colonne de distillation simplifiée, ne comportant qu'une section de récupération sans comporter une section de concentration. La distillation peut être conduite à une pression entre 1 et 4 kgs/cm<sup>2</sup> et généralement entre 2 et 3 kgs/cm<sup>2</sup>, la relation mutuelle entre pression et température de la composition azeotropique étant obtenue selon "Banner et Wallace, J.A.C.S. 52,1747" les conditions pratiques opératoires sont facilement déterminées dans cet ouvrage.

En conduisant la distillation sous pression, la concentration de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique alimentant la colonne d'absorption peut être abaissée, et ainsi la différence de concentration entre la solution aqueuse d'acide chlorhydrique introduite dans la colonne d'absorption et la solution aqueuse d'acide chlorhydrique extraite de la colonne, peut être accrue. Enfin, la quantité de solution aqueuse d'acide chlorhydrique recyclée entre la colonne d'absorption et la colonne de distillation, est moindre, de telle sorte que le coût de l'opération de récupération peut être réduit. Ainsi, en employant ledit procédé, le chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi dans le réacteur d'oxychloruration peut être recueilli avec un bon rendement, et utilisé à nouveau comme matériau brut dans la réaction d'oxychloruration, ce qui rend possible l'emploi de chlorure d'hydrogène en plus grande quantité que le taux théorique, et comme le chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi est récupéré, il n'est plus nécessaire de réaliser un appareillage résistant à l'acide chlorhydrique, avec ou sans utilisation de moyens de lavage des gaz de réaction avec un alcali.

Le procédé de l'invention peut être appliqué pour la production de divers hydrocarbures chlorurés, mais en particulier quand le procédé est appliqué à la production dudit chlorure d'éthylène il présente l'avantage que la récupération de l'eau dans la colonne d'absorption du chlorure d'hydrogène, peut être très facilement conduite du fait que ledit chlorure d'éthylène forme une composition azeotropique avec une quantité d'eau excessive, comparativement avec

d'autres hydrocarbures chlorurés.

Les avantages du procédé de l'invention apparaissent de la description d'une préparation dudit chlorure d'éthylène à partir de l'éthylène, l'invention n'étant pas limitée à ce seul exemple.

Sur la figure annexée, présentant schématiquement une réalisation du procédé de l'invention, l'écoulement des divers matériaux est représenté par des flèches. 0,11 kg.mol/heure d'éthylène sont introduits par le conduit a dans le compresseur C-2 dans lequel l'éthylène est comprimé; 0,29 kg.mol/heure d'air sont introduits par la conduit b dans le compresseur C-3 dans lequel l'air est comprimé; 0,24 kg.mol/heure de chlorure d'hydrogène, et de chlorure d'hydrogène recyclé, sont respectivement introduits par les conduits c et d au compresseur C-4 dans lequel ils sont également comprimés. Le gaz recyclé, principalement constitué d'azote, (renfermant 0,66 kg.mol/h. d'azote) est introduit par le conduit q au compresseur C-1 dans lequel le gaz est comprimé. Le chlorure d'hydrogène, l'air, le chlorure d'hydrogène récupéré, et le gaz recyclé, ainsi comprimés, sont amenés par les conduits f,g,h,e respectivement, au conduit i pour alimenter d'abord le réacteur R-1, puis le réacteur R-2. Ces réacteurs sont réalisés en acier inoxydable comportant un revêtement interne de verre et le catalyseur employé est constitué de fines particules de terre diatomée portant du chlorure cuprique, du chlorure de potassium, et du chlorure de molybdène. Quand la température est maintenue entre 280 et 320°, et la pression entre 2,7 et 3,5 kgs/cm<sup>2</sup>, l'éthylène et le chlorure d'hydrogène constituant les matériaux bruts réagissent pour donner un mélange gazeux principalement constitué de dichlorure d'éthylène, de vapeurs d'eau, et d'azote, et renfermant de petites proportions de chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi, de trichloroéthane, et de chlorure d'éthyle. La quantité de dichlorure d'éthylène dans le gaz est de 0,1 kg.mol/heure, celle de chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi de 0,02 kg.mol/heure, et celle de vapeur d'eau 0,12 kgs.mol/heure. Les gaz de réaction sont ensuite introduits par le conduit j dans la colonne d'absorption T-1, qui est constituée d'un tube de fer avec revêtement interne de verre, cette colonne comportant des anneaux Raschig. Le conduit j d'admission du gaz, et le conduit k d'extraction de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, sont reliés tous deux à la base de la colonne d'absorption T-1; le conduit l d'introduction de la solution diluée d'acide chlorhydrique provenant de la colonne de distillation T-2, est relié à la partie médiane de la colonne d'absorption T-1 dont le sommet comporte un conduit m pour l'introduction de l'eau, et un conduit n pour l'extraction des gaz non condensés.

Lorsque 3,06 kg. mol/heure d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, à la température de 87°, et à concentration 19,4% sont

introduits dans la colonne d'absorption par le conduit l, que 0,26  
kgs.mol/heure d'eau à la température de 81° sont introduits dans la  
colonne par le conduit m, que la pression à la base de la colonne est  
maintenue à 1500mm de mercure, et la température de la solution aqueu-  
se d'acide chlorhydrique est maintenue à 90°, la pression au sommet  
5 de la colonne devient 1300mm de mercure, et au sommet de la colonne  
on recueille un mélange gazeux constitué de 0,38 kg.mol/heure de va-  
peur d'eau, 0,1 kg.mol/heure de dichlorure d'éthylène, de l'azote et  
10 une petite proportion de trichloroéthane et de chlorure d'éthyle,  
3,08 kg.mol/heure d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, à 90°  
et à concentration 20,5% étant recueillis à la base de la colonne.

La solution aqueuse d'acide chlorhydrique, obtenue à la base  
de la colonne d'absorption T-1 est alors introduite dans la colonne  
de distillation T-2 par le conduit k, le chlorure d'hydrogène absor-  
15 bé dans la colonne d'absorption étant recueilli.

La colonne de distillation est constituée comme une colonne  
de distillation usuelle, de charbon imperméable comportant des an-  
neaux Raschig. La pression au sommet de cette colonne est maintenue  
20 à 2,5 kgs.cm<sup>2</sup> pendant l'opération. Au sommet de la colonne de distil-  
lation T-2 on recueille 0,02 kg.mol/heure de chlorure d'hydrogène,  
qui sont alors recyclés par le conduit d, vers le conduit c, pour  
être à nouveau utilisés comme matériau brut dans la réaction d'oxy-  
chloruration.

D'un autre côté, à la base de la colonne de distillation T-2  
25 on recueille 3,06 kg.mol/heure d'une solution aqueuse d'acide chlor-  
hydrique à la concentration 19,4%, solution qui est envoyée à un  
échangeur de chaleur E-1 à l'aide d'une pompe P-1, afin que la tempé-  
rature de la solution soit élevée à 87°, la solution étant alors re-  
30 cyclée dans la colonne d'absorption T-1 par le conduit l dans la por-  
tion médiane de la colonne.

Les gaz renfermant 0,1 kg.mol/heure d'hydrocarbure chloruré,  
0,38 kg.mol/heure de vapeur d'eau, et de l'azote, sans plus renfer-  
mer de chlorure d'hydrogène, sont introduits par le conduit n au  
35 condenseur T-3 dans lequel ils sont refroidis à 0° pour déterminer  
la condensation de la vapeur d'eau et de l'hydrocarbure chloruré.  
Les condensats sont recyclés au sommet du condenseur T-3, au travers  
du refroidisseur E-2, et du conduit o au moyen de la pompe P-2, une  
partie des condensats ainsi accumulés étant déchargée par le conduit  
40 p dans l'appareil de décantation D-1. Le gaz recyclé, principalement  
constitué d'azote, recueilli au sommet du condenseur T-3, fait retour  
au compresseur C-1 par le conduit q, et une partie du gaz est re-  
tirée du circuit par le conduit r, afin de maintenir l'équilibre du  
système. Ce gaz retiré est alors refroidi dans le réfrigérateur E-3  
à -25°, et évacué dans l'air par le conduit t.

Le dichloroéthane ainsi condensé dans le réfrigérateur, est dirigé par le conduit s à l'appareil de décantation D-1 dans lequel le dichlorure d'éthylène est séparé de l'eau par la différence de densité, le dichlorure d'éthylène ainsi séparé étant retiré du circuit par le conduit v, l'eau étant récupérée par le conduit u. Dans cet exemple, le chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi dans la réaction d'oxychloruration, est presque complètement récupéré, et peut être utilisé à nouveau.

10 L'invention a été décrite en relation avec une réalisation préférée, des variantes et modifications pouvant être apportées sans sortir du cadre de l'invention.

#### R E S U M E

L'invention a pour objet:

- 1) Dans un procédé d'oxychloruration, en vue d'obtenir des hydrocarbures chlorurés, en utilisant de l'oxygène dilué avec de l'azote et un chlorure d'hydrogène en plus grande quantité que la quantité théorique nécessaire pour la réaction, le perfectionnement comportant l'introduction des gaz produits par la réaction, renfermant le chlorure d'hydrogène n'ayant pas réagi pendant la réaction d'oxychloruration, à la base d'une colonne d'absorption du chlorure d'hydrogène, dont le sommet est alimenté en eau, et dans laquelle l'absorption du chlorure d'hydrogène est conduite à une température supérieure à celle de la température de condensation des vapeurs d'hydrocarbure chloruré, et en retirant au sommet de la colonne les gaz principalement constitués d'hydrocarbure chloruré et d'azote mélangé avec la vapeur d'eau, en une quantité plus élevée que la quantité d'eau admise au sommet de la colonne, en introduisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique extraite de la base de la colonne d'absorption, dans une colonne de distillation de l'acide chlorhydrique maintenue à une pression supérieure à la pression atmosphérique, cette solution étant distillée dans la colonne, et le chlorure d'hydrogène récupéré au sommet, tandis qu'on recueille simultanément à la base de la colonne une solution aqueuse d'acide chlorhydrique d'une composition azéotropique, puis recyclant la solution aqueuse d'acide chlorhydrique dans ladite colonne d'absorption, à une position comprise entre le sommet de la colonne et la position où les gaz de réaction sont admis, et enfin en recyclant les gaz extraits au sommet de la colonne d'absorption, de cesdits gaz les composants condensables ayant été séparés par refroidissement, en laissant substantiellement du gaz azote.
- 2) Procédé selon 1, dans lequel ladite réaction d'oxychloruration

est applicable à la production de dichlorure d'éthylène à partir de l'éthylène, l'absorption du chlorure d'hydrogène dans la colonne d'absorption étant conduite à une température plus élevée que la température de condensation de la vapeur d'eau, dans lez gaz de réaction.

PL Unique

1594693

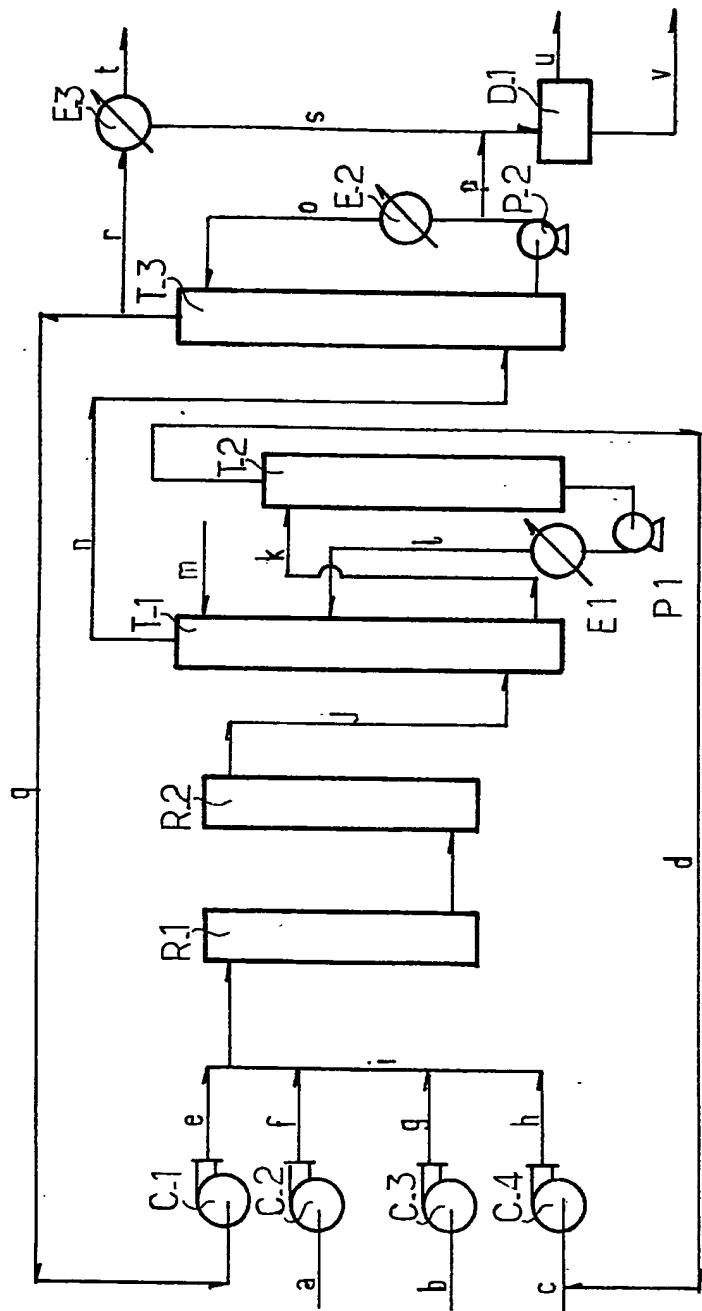


FIG.1

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
AN 1970-77101R [42] WPIX Full-text

TI Chlorinated hydrocarbons prep'd by - oxychlorination.

DC E16

PA (TOAG) TOA GOSEI CHEM IND LTD

CYC 1

PI FR---1594693 A (197042)\*

<--

PRAI 1967JP-0069892 19671101

IC C07C-000-00

AB FR 1594693 A UPAB: 19930831

The hydrocarbons, oxygen mixed with nitrogen, and HCl are reacted at high temps., and the resulting gases, containing unreacted HCl, are introduced into the base of an absorption column; water is introduced at the head and the temperature is higher than that at which the chlorinated hydrocarbons condense. These latter and the nitrogen mixed with water vapour are removed from the head of the column, and aq. HCl from the base. This is distilled in a distillation column, and hydrogen chloride recovered. This method enables virtually 100% unreacted HCl gas to be recovered, and gives a high yield of chlorinated hydrocarbons, specifically ethylene dichloride from ethylene.

FS CPI

FA AB

MC CPI: E10-H02F